

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C.20231
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 July 2000 (03.07.00)	
International application No. PCT/EP99/08373	Applicant's or agent's file reference STA151-WO
International filing date (day/month/year) 03 November 1999 (03.11.99)	Priority date (day/month/year) 13 November 1998 (13.11.98)
Applicant GILLE, Gerhard et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

10 May 2000 (10.05.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Mafla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

Translation

09/831,567

PATENT COOPERATION TREATY

PCT.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference STA151-WO	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/08373	International filing date (day/month/year) 03 November 1999 (03.11.99)	Priority date (day/month/year) 13 November 1998 (13.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/34,		
Applicant H.C. STARCK GMBH & CO. KG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 May 2000 (10.05.00)	Date of completion of this report 02 November 2000 (02.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/08373

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-12, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-9, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____,

Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/4 - 4/4, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/08373

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1, 3, 5, 7-9	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	2, 4, 6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: Nava Alonso et al. "Tungsten Trioxide", Int. J. Miner. Process, June 1987.

D2: FR-A-2 294 133

Method claims:

The treatment of tungsten trioxide with a CO₂-CO mixture at 900°C is known from D1, page 145. The tested mixtures are 61, 78 and 100% v/v CO. In the first two mixtures, the CO₂ content should lie above the Boudouard equilibrium value for 900°C.

Therefore the dependent claims appear to contain no features which, combined with the features of any claim to which they refer, could lead to a subject involving an inventive step.

Product claims:

The tungsten carbide of Claim 7 is defined only by its parameters.

In this case, the assessment of novelty should examine whether the prior art documents are not only explicitly, but also implicitly prejudicial to novelty.

The tungsten carbide, which is defined by an inequality that links the parameters "coherence length" and "lattice disortion", can be produced in accordance with Examples 1-5.

Apart from these examples, the description does not appear to disclose a useful general teaching pertaining to the production of this tungsten carbide. In particular, it is not disclosed whether it is at all possible to link the satisfaction of this inequality to a selection of either the starting products or the production parameters. The sole suggestion along these lines (page 7, lines 1 and 2) appears to be at least partly incorrect, because the inequality can also be satisfied without temperature treatment (cf. Example 1).

Under such conditions, it is particularly difficult to assess the novelty because in principle, all known tungsten carbides would have to be tested.

However, an examination of the data in the examples can give an approximate indication of which tungsten carbides from the prior art could potentially come under consideration for the assessment of novelty.

The following data is either known from Table 1 (y,x) or can be calculated ($-4.45 \cdot 10^{-4}x + 0.113$):

	y	x	$-4.45 \cdot 10^{-4}x + 0.113$
Example 1	0.06	30.8	0.100
Example 2	0.07	72	0.081
Example 3	0.07	72	0.081
Example 4	0.07	56.5	0.088
Example 5	0.08	64.5	0.084

It is clear from a comparison of Examples 1 and 2 that a high-temperature post-treatment is unfavorable, because the inequality is satisfied to a lesser and lesser extent.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/08373

It is clear from a comparison of Examples 3 and 5 that it is also unfavorable to enlarge the grain size of the starting product (the tungsten trioxide).

It is not possible to make a statement about the carburization temperature, because the same temperature was used in all of the examples.

Therefore, possibly relevant tungsten carbides from the prior art are those which were produced from starting products having a small grain size (and which therefore likewise have a small grain size) and were not subjected to high-temperature post-treatment.

Therefore D2, which discloses a tungsten carbide with a grain size smaller than $0.11\text{ }\mu\text{m}$, appears to be relevant prior art.

Insofar as the applicant has not proven, for example by means of suitable comparative tests, that differences exist with respect to the parameters, the subject of product Claims 7-9 is regarded as lacking novelty.

VERTRAG ÜBE

IE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

RECEIVED NOV 2000

WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts STA151-WO Dp	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/08373	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/11/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 13/11/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01B31/34		
Anmelder H.C. STARCK GMBH & CO. KG et.al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 10/05/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.11.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sala, P Tel. Nr. +49 89 2399 8568 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen · PCT/EP99/08373

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-12 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-9 ursprüngliche Fassung

Zeichnungen, Blätter:

1/4-4/4 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1,3,5,7-9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	2,4,6
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Folgende Dokumente werden zitiert:

D1=Nava Alonso et al. "Tungsten Trioxide...", Int. J. Miner. Process, Juni 1987.

D2=FR-A-2294133

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Verfahrensansprüche:

Aus D1, Seite 145 ist die Behandlung von Wolframtrioxid mit einem CO₂/CO-Gemisch bei 900°C bekannt. Die getesteten Gemische sind 61, 78 und 100% v/v CO. In den ersten zwei Gemischen dürfte der CO₂-Gehalt oberhalb des Boudouard-Gleichgewichtgehalts für 900°C liegen.

Die vorliegende Anmeldung erfüllt somit nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1,3,5 nicht neu ist.

Die abhängigen Ansprüche scheinen keine zusätzlichen Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie rückbezogen sind, zu einem auf erfinderischer Tätigkeit beruhenden Gegenstand führen könnten.

Produktsansprüche:

Das Wolframkarbid des Anspruchs 7 wird nur durch Parameter definiert.

In diesem Fall ist es bei der Beurteilung der Neuheit zu prüfen, ob die Dokumente des Stands der Technik nicht nur explizit, sondern auch implizit die Neuheit nicht vorwegnehmen.

Das Wolframkarbid, das durch eine Ungleichung, die die Parameter Kohärenzlänge und Gitterverzerrung verbindet, definiert ist, kann gemäß den Beispielen 1-5 hergestellt werden.

Abgesehen von diesen Beispielen, scheint in der Beschreibung keine brauchbare allgemeine Lehre über die Herstellung dieses Wolframkarbids offenbart zu sein.

Insbesondere ist es nicht offenbart, ob die Erfüllung dieser Ungleichung irgendwie mit einer Auswahl der Ausgangserzeugnisse oder der Herstellungsparameter verknüpft

werden kann. Der einzige Hinweis in dieser Richtung (Seite 7, Zeilen 1,2) scheint, zumindest teilweise, nicht korrekt zu sein, weil die Ungleichung auch ohne Temperaturbehandlung (siehe Beispiel 1) erfüllt werden kann. Unter diesen Umständen ist die Prüfung der Neuheit besonders schwierig, weil prinzipiell alle bekannten Wolframkarbide geprüft werden müßten.

Eine Untersuchung der Daten in den Beispielen kann jedoch eine grobe Orientierung geben, welche Wolframkarbide des Stand der Technik potentiell für die Prüfung der Neuheit in Frage kämen.

Die folgenden Daten sind entweder aus der Tabelle 1 bekannt (y, x), oder können berechnet werden ($-4,45 \cdot 10^{-4}x + 0,113$):

	y	x	$-4,45 \cdot 10^{-4}x + 0,113$
Beispiel 1	0,06	30,8	0,100
Beispiel 2	0,07	72	0,081
Beispiel 3	0,07	72	0,081
Beispiel 4	0,07	56,5	0,088
Beispiel 5	0,08	64,5	0,084

Aus dem Vergleich des Beispiels 1 mit dem Beispiel 2 ist ersichtlich, daß eine Hochtemperatur-Nachbehandlung ungünstig ist, weil die Ungleichung immer weniger erfüllt wird.

Aus dem Vergleich des Beispiels 3 mit dem Beispiel 5 ist ersichtlich, daß eine Vergrößerung der Korngröße des Ausgangserzeugnisses (die Wolframsäure) auch ungünstig ist.

Über die Karburierungs-Temperatur ist keine Aussage möglich, weil in allen Beispielen die gleiche Temperatur verwendet wurde.

Mögliche relevante Wolframkarbide des Standes der Technik sind somit diejenigen die aus Ausgangserzeugnissen mit kleiner Korngröße hergestellt worden sind (und somit auch eine kleine Korngröße aufweisen) und keiner Hochtemperatur-Nachbehandlung unterworfen worden sind.

D2, das ein Wolframkarbid mit Körnung $< 0,11 \mu\text{m}$ veröffentlicht, scheint somit ein relevanter Stand der Technik zu sein.

Solange der Anmelder z.B. durch geeignete Vergleichstests nicht nachgewiesen hat,

daß hinsichtlich der Parameter Unterschiede bestehen, wird der Gegenstand der
Produktansprüche 7-9 als nicht neu angesehen.

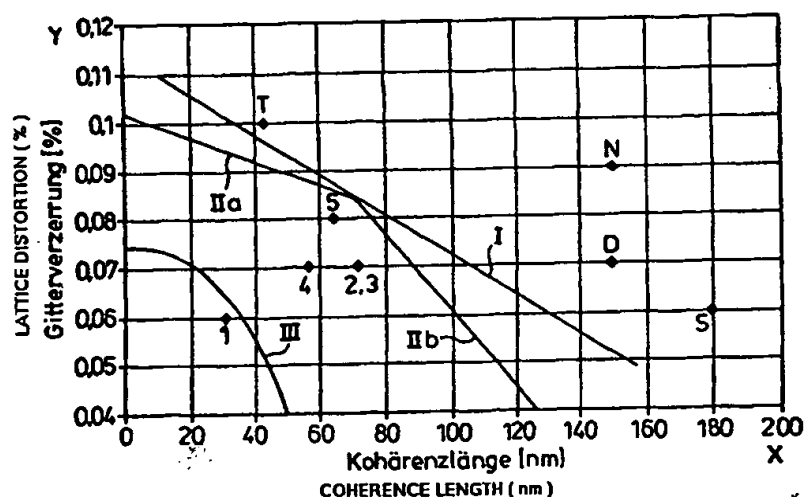


PCT
ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE PATENTKlassifikation ⁷ :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29325
C01B 31/34, C04B 35/56			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08373			(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1999 (03.11.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 52 459.5 13. November 1998 (13.11.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GILLE, Gerhard [DE/DE]; Spitalstrasse 8, D-38640 Goslar (DE). GRIES, Benno [DE/DE]; An der Tongrube 10 A, D-38302 Wolfenbüttel (DE). BREDTHAUER, Jörg [DE/DE]; Carl-Schurz-Strasse 20, D-53123 Bonn (DE).			
(74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).			Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WOLFRAM CARBIDES BY GAS-PHASE CARBURETION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WOLFRAMKARBIDEN DURCH GASPHASENKARBURIERUNG



(57) Abstract

The invention relates to a method for producing wolfram carbides by gas-phase carburation of wolfram powders and/or suitable wolfram precursor compounds in powder form at temperatures above 850 °C. According to the method a CO₂/CO mixture with a CO₂ content greater than the Boudouard equilibrium content corresponding to the carburation temperature is used as carburation gas phase.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Wolframkarbiden durch Gasphasenkarburierung von Wolframpulvern und/oder geeigneten Wolframvorläuferverbindungspulvern bei Temperaturen von oberhalb 850 °C beschrieben, wobei als karburierende Gasphase ein CO₂/CO-Gemisch mit einem CO₂-Gehalt, der oberhalb des der Karburierungstemperatur entsprechenden Boudouard-Gleichgewichtsgehaltes liegt, eingesetzt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Wolframkarbiden durch
Gasphasenkarburierung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Herstellung von Karbiden aus Wolfram-haltigen Verbindungen, mittels einer Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthaltenden Atmosphäre.

- 10 Die Umsetzung von Wolfram-haltigen Verbindungen, insbesondere Wolframoxiden, mit Kohlenmonoxid, gegebenenfalls auch einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bei erhöhter Temperatur ist an sich bekannt.

- 15 So offenbart die US-Patentschrift 4,172,808 ein Verfahren, bei dem WO_3 bei Temperaturen von 590 bis 680°C in einem Kohlenmonoxidstrom, der 5 bis 10 % Kohlendioxid enthält, zu Wolframkarbidpulvern umgesetzt wird. Das Produkt enthält noch 2 % Sauerstoff, ist also nicht vollständig durchreagiert. Ferner weist das Produkt auf seiner Oberfläche eine nichtspezifizierte Menge an freiem Kohlenstoff auf. Gemäß US-A 4,172,808 ist der Sauerstoffgehalt für Katalysatoranwendungen akzeptabel und der oberflächliche freie Kohlenstoff für eine hohe Katalysatoraktivität erforderlich. Derartige Wolfram-Karbidpulver sind jedoch für die Verwendung als Hartstoff in Hartmetallen ungeeignet, da es hierbei auf eine genaue Beherrschung des Kohlenstoffgehaltes im Rahmen weniger Hundertstel Prozente ankommt.
- 20

- 25 Gemäß US-Patent 5,230,729 wird die Gasphasenkarburierung mittels eines CO_2/CO -Gemisches für einen Teilschritt der Herstellung von feinteiligem WC-Co-Pulver für die Hartmetallherstellung beschrieben. Danach wird die Wolfram-Vorläuferverbindung $\text{Co(en)}_3\text{WO}_4$ zunächst in einem wasserstoffhaltigen Inertgasstrom zu hochporösem Co-W-Metall reduziert, anschließend im Kohlenmonoxid-Gasstrom zum WC-Co karburiert und danach in einem CO_2/CO -Gasstrom freier Kohlenstoff entfernt. Dabei werden Karburierungstemperaturen von 700 bis 850°C eingesetzt.
- 30

US-Patent 5,230,729 nimmt ferner auf einem Stand der Technik bezug, nach dem die Karburierung zu WC-Co-Pulver bei Kohlenstoffaktivitäten von 0,35 bis 0,95 offenbar ohne die Zwischenstufe der Wasserstoffreduktion zum Co-W durchgeführt wurde. Dabei wird als nachteilig angesehen, daß es aufgrund der durch die
5 Anwesenheit von Kobalt bereits bei niedrigen Temperaturen katalytisch bewirkten starken Kohlenmonoxidzersetzung zu einer starken Kohlenstoffaufnahme durch die WC-Co-Ausgangsstoffe kommt, die zu einer metastabilen Zwischenphase führt. Dadurch werden sehr lange Reaktionszeiten erforderlich.

10 Aufgrund der fehlenden katalytischen Wirkung des Kobalt sind die Lehren bezüglich Gasphasenkarburierung zur Herstellung von WC-Co nicht auf die Herstellung von WC-Pulvern übertragbar.

Umfangreiche Untersuchungen wurden von LEMAITRE, VIDICK, DELMON in
15 Acta Chim. Acad. Sci, Hung. 111 (1982) pp. 449-463 und Journal of Catalysis 99 (1986) pp. 415-427 zur Herstellung von Wolfram-Karbidpulvern durch Gasphasen-Karburierung mitgeteilt, wobei sowohl Kohlenmonoxid als auch Mischungen aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid mit Kohlendioxidgehalten von 9 bis 50 % im Temperaturbereich von 722 bis 850°C eingesetzt wurden. Dabei wurden sowohl
20 Pulver mit hohen Anteilen an freiem Kohlenstoff als auch stark unterkarburierter Wolframkarbidpulver bzw. W_2C -Pulver erhalten; teilweise wurde auch eine Rückoxidation zum Wolframoxid beobachtet. Als optimal wird eine Karburierungstemperatur von 750°C angesehen.

25 Das gemeinsame Resumée des Standes der Technik scheint zu sein, daß eine Gasphasenkarburierung mit reinem Kohlenmonoxid bei Temperaturen oberhalb von 850°C aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes zu einer Belegung der Vorläuferverbindung mit graphitähnlichem Kohlenstoff führt, so daß die Reaktion gebremst wird bzw. zum Stehen kommt und damit zumindest technisch nicht realisierbare
30 lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Andererseits scheinen die mitgeteilten Versuche des Standes der Technik zu belegen, daß bei Einsatz von CO_2/CO -

Karburierungsgasgemischen mit CO₂-Gehalten, die bei Karburierungstemperatur etwa der Lage des Boudouard-Gleichgewicht entsprechen oder darüber liegen, eine vollständige Karburierung nicht möglich ist.

- 5 Es wurde nun gefunden, daß eine im wesentlichen vollständige Karburierung von Wolfram-Vorläuferverbindungen erzielt wird, wenn im Temperaturbereich von 800 bis 1 000°C, vorzugsweise 850 bis 950°C, ein Karburierungsgas eingesetzt wird, dessen Kohlendioxid-Gehalt, bezogen auf Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, oberhalb des Boudouard-Gleichgewichtes bei Karburierungstemperatur liegt, d.h. das
- 10 eine Kohlenstoffaktivität kleiner 1 aufweist. Liegt der Kohlendioxidgehalt jedoch zu hoch, findet eine unvollständige Karburierung bzw. sogar unvollständige Reduktion statt. Erfindungsgemäß bevorzugt soll die Kohlenstoffaktivität des CO/CO₂-Gemisches zwischen 0,4 und 0,9, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 0,85 liegen.
- 15 Der Zusammenhang zwischen den relativen Anteilen von CO und CO₂ im Karburierungsgas einerseits und der Kohlenstoffaktivität a_c andererseits errechnet sich aus der folgenden Formel:

$$\ln a_c = \ln (p_{co}^2/p_{co2}) + 20715/T - 21,24,$$

20

wobei p_{co} bzw. p_{co2} den jeweiligen Partialdruck von CO bzw. CO₂ und T die absolute Temperatur in K bezeichnet. Das Boudouard-Gleichgewicht entspricht einer Kohlenstoffaktivität $a_c = 1$.

- 25 Dadurch, daß die Kohlenstoffaktivität während des Prozesses kleiner eins gehalten wird, wird die Abscheidung von elementarem Kohlenstoff thermodynamisch unmöglich gemacht, so daß der Kohlenstoffgehalt des erhaltenen Wolframkarbides reproduzierbar und genau gesteuert werden kann. Andererseits ist bei Temperaturen oberhalb von 800°C, vorzugsweise 850°C, die CO₂-Gleichgewichtskonzentration
- 30 bereits so gering, daß auch bei Überschreiten der Gleichgewichtskonzentration noch eine vollständig und hinreichend schnelle Reduktion und Karburierung der Wolfram-

Vorläuferverbindung erfolgt. Besonders bevorzugt soll das CO_2/CO -Partialdruck-Verhältnis 1:8 nicht überschreiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vor dem Hintergrund des in der Veröffentlichung Journal of Catalysis 99, S. 430, Fig. 5, mitgeteilten Phasendiagramms des Systems $\text{WO}_3\text{-WO}_2\text{-W-W}_2\text{C-WC-C}$ überraschend, da nach dem Phasendiagramm oberhalb von 800°C durch Karburierung mit einem CO_2/CO -Gemisch mit einem CO_2 -Gehalt oberhalb des Boudouard-Gleichgewichtes die Phase W_2C entstehen sollte und eine Karburierung bis zum WC jedenfalls innerhalb technisch realisierbarer Reaktionszeiten nicht stattfinden sollte.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Refraktärmetallkarbiden durch Gasphasenkarburierung von Wolfram-Pulver und/oder geeigneten Wolfram-Vorläuferverbindungspulvern bei Temperaturen oberhalb von 850°C , das dadurch gekennzeichnet ist, daß als karburierende Gasphase ein CO_2/CO -Gemisch mit einem CO_2 -Gehalt, der oberhalb des der Karburierungstemperatur entsprechenden Boudouard-Gleichgewichts-Gehaltes liegt, eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird eine Gasphase eingesetzt, die außer unvermeidbaren Spuren an Stickstoff, Argon und Helium ausschließlich aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid besteht.

Zur Aufrechterhaltung des vorgewählten $\text{CO}_2\text{-CO}$ -Verhältnisses wird gebildetes Kohlendioxid während der Reduktion und Karburierung abgezogen. Dies kann dadurch erfolgen, daß in Abhängigkeit vom CO_2 -Gehalt der Gasphase Kohlenmonoxid in den Karburierungsreaktor eingeleitet wird oder der Reaktor mit der Gasphase, die das vorgewählte $\text{CO}_2\text{-CO}$ -Verhältnis aufweist, gespült wird.

Bevorzugt beträgt die Karburierungstemperatur 900 bis 950°C .

Der CO₂-Gehalt des CO₂-CO-Gemischs liegt vorzugsweise unterhalb von 8 mol-% im Temperaturbereich von 850 bis 900°C und im Temperaturbereich oberhalb 900°C unterhalb 4 mol-%.

- 5 Die Karburierung bei Karburierungstemperatur wird vorzugsweise über einen Zeitraum von 4 bis 10 Stunden, insbesondere bevorzugt über einen Zeitraum von 5 bis 8 Stunden durchgeführt. Bevorzugt werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens als Karbid-Vorläufer Wolfram-Oxidpulver eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann besonders bevorzugt, wenn eine vorgeschaltete Reduktion
10 von Oxiden bzw. anderen Vorläuferverbindungen zum Metall vermieden wird.

- Sofern andere Wolfram-Vorläuferverbindungen eingesetzt werden, werden diese vorzugsweise in einem vorgeschalteten Calcinierschritt zum Oxid zersetzt. Dies hat den Vorteil, daß das Karburierungsgas nicht durch Zersetzungsprodukte verunreinigt
15 wird und daher rezirkuliert werden kann.

- Nach einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Wolframkarbide im Anschluß an die Karburierung einer Wärmebehandlung bei 1 150 bis 1 800°C unterzogen. Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der anschließenden Wärmebehandlung 1 350 bis 1 550°C,
20 insbesondere bevorzugt bis 1 450°C. Die thermische Nachbehandlung kann beispielsweise im Durchschubofen für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 25 bis 50 Minuten durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann die Wärmebehandlung unter Zugabe von kohlenstoffhaltigen Verbindungen geführt werden.

- 25 Aus den erfindungsgemäße erhältlichen feinteiligen Karbidpulvern lassen sich Sinterteile mit homogenen Gefügen und hohen Härten herstellen, ohne daß eine intensive Aufarbeitung durch Mühlen notwendig ist. Dabei werden Härten des gesinterten Hart-Metalls erreicht, die bei gleichen Bindergehalten über denen
30 kommerzieller Sorten liegen. Dies liegt auch daran, daß die erfindungsgemäß erhaltenen Karbide wenig agglomeriert sind und in nahezu einheitlicher Korngröße

vorliegen, so daß die Neigung zu sekundärem Kornwachstum während der Sinterung unbedeutend wird.

Insbesondere sinterstabile Karbidpulver werden durch die thermische Nachbehandlung erhalten, weil Kristallgitterfehler durch die thermische Nachbehandlung weitgehend abgebaut werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Wolfram-Karbidpulver mit feinem Primärkorn, ausgedrückt als Kohärenzlänge, und hoher Kristallqualität, ausgedrückt durch die Gitterverzerrung in %, wobei Gitterverzerrung und Kohärenzlänge nach B.E. Warren und B.L. Averbach, Journal of Applied Physics, 21 (1950) pp. 595-599 bestimmt wurden. Dabei ist das erfindungsgemäße Wolfram-Karbid gekennzeichnet durch eine Beziehung von Kohärenzlänge x und Gitterverzerrung y gemäß der Formel

15

$$y < (-4,06 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,113) \% \quad (\text{I}).$$

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wolfram-Karbide weisen eine Beziehung zwischen Kohärenzlänge x und Gitterverzerrung y auf, die die beiden nachfolgenden Bedingungen erfüllt:

20

$$y < (-2,5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,1025) \% \quad (\text{IIa}) \text{ und}$$

$$y < (-7,78 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,1395) \% \quad (\text{IIb}).$$

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der beiliegenden Figuren näher erläutert:

25

Insbesondere bevorzugte Wolfram-Karbide sind gekennzeichnet durch die Beziehung von Kohärenzlänge x und Gitterverzerrung von y gemäß Formel

30

$$y > (1 - x^2 / 3600 \text{ nm}^2)^{1/2} \cdot 0,075 \% \quad (\text{III}).$$

Derartige Wolfram-Karbide werden durch Temperaturbehandlung im Anschluß an die Karburierung erhalten.

5 Fig. 1 zeigt die Beziehung zwischen Gitterverzerrung und Kohärenzlänge der erfindungsgemäß bevorzugten Wolfram-Karbidpulver, wobei die Ziffern an den Meßwerten auf die nachfolgend angegebenen Beispiele hinweisen und die Buchstaben an den Meßpunkten außerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches auf im Markt befindliche Produkte.

10 Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines gemäß dem nachfolgenden Beispiel 2 hergestellten Wolfram-Karbidpulvers.

Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme des gemäß Beispiel 3 hergestellten Wolfram-Karbidpulvers.

15 Fig. 4 zeigt eine REM-Aufnahme des gemäß Beispiel 4 hergestellten Wolfram-Karbidpulvers.

20 Fig. 5 und 6 zeigen REM-Aufnahmen von Hartmetallen, hergestellt unter Einsatz von Wolfram-Karbidpulvern gemäß Beispiel 1 bzw. 3.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

5 In einem Sinterofen wurden 2 kg WO_3 -blau, $0,60 \mu\text{m}$ (ASTM B330), auf 500°C unter N_2 -Atmosphäre aufgeheizt. Anschließend wurde evakuiert und auf CO/CO_2 -Prozeßgas gewechselt, wobei das CO/CO_2 -Verhältnis 97/3 betrug, und auf 920°C aufgeheizt. Die Kohlenstoffaktivität betrug bei Reaktionstemperatur 0,65. Das während der Reaktion entstandene CO_2 wurde fortlaufend entfernt und durch CO ersetzt, wobei das CO/O_2 -Verhältnis von 97/3 konstant gehalten wurde. Die Reaktion war nach 8 Stunden beendet, so daß der Ofen dann unter N_2 auf Raumtemperatur abkühlen konnte. Man erhielt etwa 1,5 kg Puler, was sich anhand der Röntgenbeugung als phasenreines Wolframkarbid identifizieren ließ. Das Pulver zeichnet sich durch folgende Analysenwerte aus:

15

C_{ges}	= 5,90 %	C_{frei}	<0,02 %
O	= 0,57 %	N	= 0,06 %
FSSS = $0,47 \mu\text{m}$ (ASTM B330)			

20 Die oben und im folgenden angegebenen %-Werte beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Beispiel 2

25 In einen Sinterofen wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, 2 kg WO_3 -blau zu Wolframkarbid umgesetzt, wobei hier während der Abkühlphase noch bis 700°C unter Prozeßgas gearbeitet wurde, ehe man dann unter N_2 auf Raumtemperatur abkühlen ließ:

C_{ges}	= 5,89 %	C_{frei}	<0,02 %
O	= 0,41 %	N	= 0,07 %
FSSS = $0,32 \mu\text{m}$ (ASTM B330)			

- Das so gewonnene Pulver wurde im Durchschubofen 40 Minuten bei 1 400°C thermisch nachbehandelt, wobei die aufkohlende Atmosphäre im Ofen ausreichte, um nahe an den theoretischen Kohlenstoffgehalt des Wolframkarbids zu gelangen.
- 5 Das daraus erhaltene Pulver (Fig. 2) zeichnet sich durch folgende Analysenwerte aus:

$$\begin{array}{ll} C_{\text{ges}} = 6,08 \% & C_{\text{frei}} < 0,03 \% \\ O = 0,23 \% & N = 0,05 \% \\ \text{FSSS} = 0,40 \mu\text{m (ASTM B330)} \end{array}$$

10

Beispiel 3

- Es wurde analog Beispiel 2 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß hier feinteilige Wolframsäure (Fsss = 0,40 µm, gemäß ASTM B330) für die Karburierung verwendet wurde. Zu Anfang wurde das Material bei 500°C 3 Stunden in situ calziniert, um dann wie in Beispiel 2 fortzufahren. Anhand der REM-Aufnahme (Fig. 3) erkennt man, daß das Pulver wenig agglomeriert vorliegt.
- 15

$$\begin{array}{ll} C_{\text{ges}} = 6,08 \% & C_{\text{frei}} < 0,03 \% \\ 20 \quad O = 0,24 \% & N = 0,05 \% \\ \text{FSSS} = 0,29 \mu\text{m (ASTM B330)} \end{array}$$

Beispiel 4

- 25 Es wurde analog wie in Beispiel 3 gearbeitet, nur mit dem Unterschied, daß vor dem Hochtemperaturschritt das Karbidpulver mit 0,6 % Cr₃C₂ und, um den theoretischen Kohlenstoffgehalt zu gewährleisten, mit einer berechneten Menge Kohlenstoff versetzt wurde. Folgende Pulverkenndaten wurden erhalten:

$C_{\text{ges}} = 6,14 \%$ $C_{\text{frei}} < 0,02 \%$
 $O = 0,36 \%$ $N = 0,05 \%$
FSSS = $0,37 \mu\text{m}$ (ASTM B330)

5

Es lag ein wenig agglomeriertes feinteiliges Pulver vor (Fig. 4).

Beispiel 5

10 Es wurde wie in Beispiel 3 gearbeitet, nur mit dem Unterschied, daß eine Wolframsäure eingesetzt wurde, deren Korngröße bei $0,6 \mu\text{m}$ (gemessen nach FSSS, gemäß ASTM B330) lag. Das erhaltene Pulver war kaum agglomeriert und lag fein verteilt vor. Folgende Kenndaten wurden ermittelt:

15 $C_{\text{ges}} = 6,07 \%$ $C_{\text{frei}} < 0,04 \%$
 $O = 0,20 \%$ $N = 0,05 \%$
 FSSS = $0,30 \mu\text{m}$ (ASTM B330)

Bestimmung von Gitterverzerrung und Kohärenzlänge

20

Von allen Pulvermaterialien wurde gemäß dem Verfahren nach BE Warren und BL Averbach, J. Appl. Phys 21 (1950) 595, die Gitterverzerrung und die Kohärenzlänge bestimmt und in ein Diagramm eingetragen. Zusätzlich wurde dieses Verfahren auch auf Wolframkarbidpulver anderer Herkunft (Pulver S, N, T und D) angewendet und
25 in das Diagramm eingetragen (Fig. 1). Die Werte sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

Material	Gitterverzerrung (%)	Kohärenzlänge (nm)
Beispiel 1	0,06	30,8
Beispiel 2	0,07	72
Beispiel 3	0,07	72
Beispiel 4	0,07	56,5
Beispiel 5	0,08	64,5
S	0,06	180
N	0,09	150
T	0,10	43,3
D	0,07	150

Hartmetalltests:

5

Von einigen Materialien wurden Hartmetalltests durchgeführt, wobei mit Cr_3C_2 und VC gedopt wurde, bei einem Cobaltanteil in der Hartmetallmischung von 10 %. Dafür wurden die Hartmetallmischungen 4 Stunden im Attritor (0,5 l; 300 g Hartmetallmischung bei 2 100 g Hartmetalkugeln, Größe 3-4 mm) in Hexan gemahlen und bei 1 380°C 45 Minuten im Vakuum gesintert. In Tabelle 2 sind einige Hartmetallkennwerte zusammengefaßt:

10

Tabelle 2

Beispiel	Dichte (g/cm ³)	H _c (kA/m)	4πσ _s (μTm ³ /kg)	HV ₃₀ (kg/mm ²)	A-Porosität
1	14,48	41,4	16,6	1925	A04 ISO 4505
2	14,39	42,2	15,4	2001	A04 ISO 4505
3	14,42	42,2	15,3	2001	A04 ISO 4505
5	14,44	43,0	14,5	2010	A02-A04 ISO 4505

HC = magnetische Koerzitivkraft, gemessen mit Foester Koerzimat 1.096, in kA/m

5 4πσ_s = magnetische Sättigung, gemessen mit Foerster Koerzimat 1.096, in μT m³/kg

HV₃₀ = Härte nach Vickers, 30 kg Last, in kg pro mm².

Das Karbidpulver aus Beispiel 1, welches nicht hochtemperaturstabilisiert war, neigte verstärkt zu sekundärem Kornwachstum, wohingegen die übrigen Materialien, die wärmebehandelt waren, homogene Gefüge vorwiesen (Fig. 5 und 6).

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wolframkarbiden durch Gasphasenkarburierung von Wolframpulvern und/oder geeigneten Wolframvorläuferverbindungspulvern bei Temperaturen von oberhalb 850°C, dadurch gekennzeichnet, daß als karburierende Gasphase ein CO₂/CO-Gemisch mit einem CO₂-Gehalt, der oberhalb des der Karburierungstemperatur entsprechenden Boudouard-Gleichgewichtsgehaltes liegt, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburierung bei einer Kohlenstoffaktivität von 0,4 bis 0,9 durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburierungstemperatur 900 bis 950°C beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Karburierung bei Karburierungstemperatur über einen Zeitraum von 4 bis 10 Stunden durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorläuferverbindung Wolframoxidpulver eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wolframkarbide nach der Karburierung einer Wärmebehandlung bei 1 150°C bis 1 800°C unterzogen werden.
7. Wolframkarbid, gekennzeichnet durch eine Beziehung von Kohärenzlänge x und Gitterverzerrung y gemäß der Formel

$$y < (-4,45 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,113) \%$$

8. Wolframkarbid nach Anspruch 8, wobei Kohärenzlänge x und Gitterverzerrung y die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$y < (-2,5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,1025) \% \text{ und}$$

$$y < (-7,78 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-1} \cdot x + 0,1395) \%.$$

5

9. Sinterkörper, hergestellt aus Wolframkarbiden gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

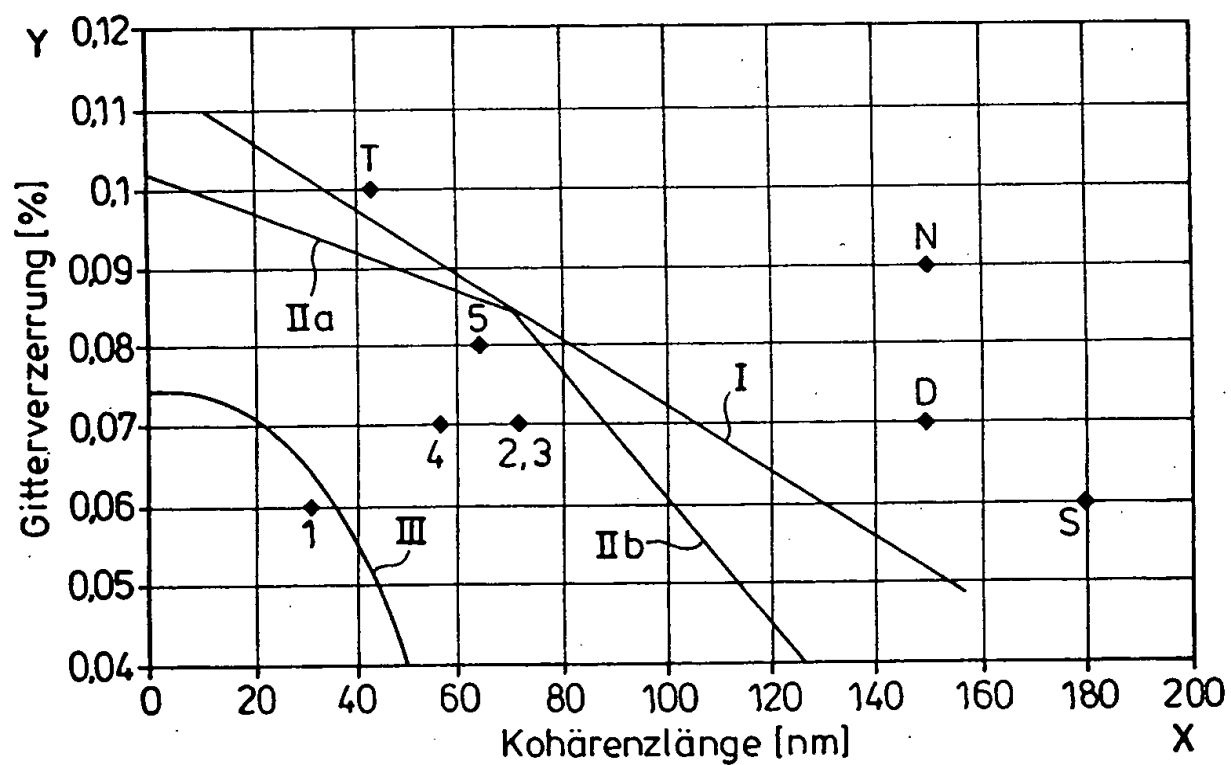
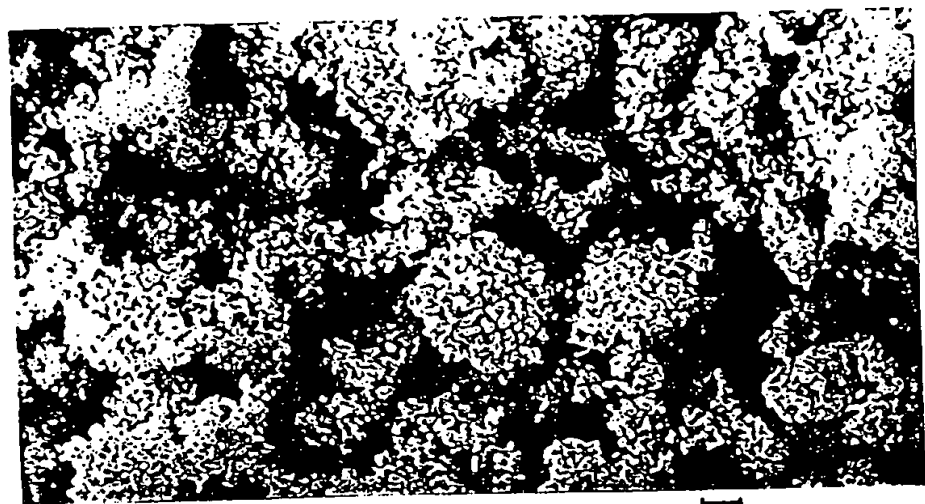
Fig. 1

Fig. 2



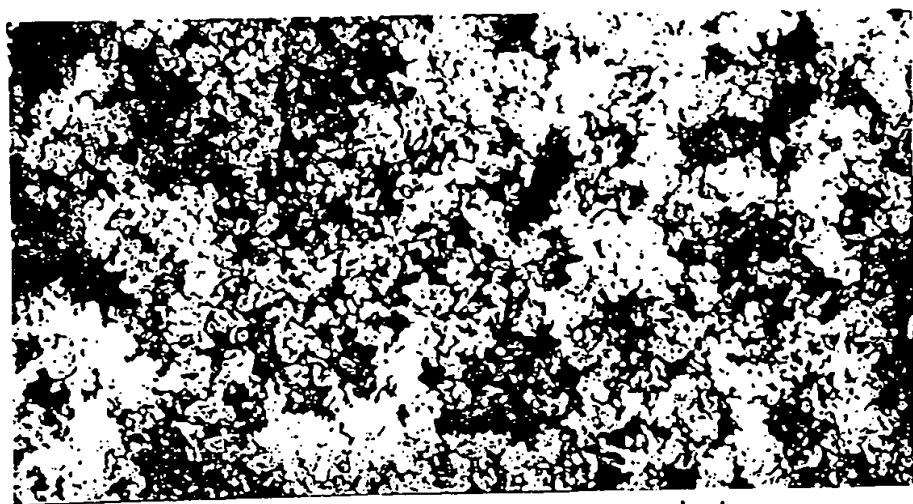
8689 20KV X5,000 $1\mu\text{m}$ WD16

Fig. 3



8690 20KV X5,000 $1\mu\text{m}$ WD16

Fig. 4



8837 20KV X5,000 1μm WD15

Fig. 5

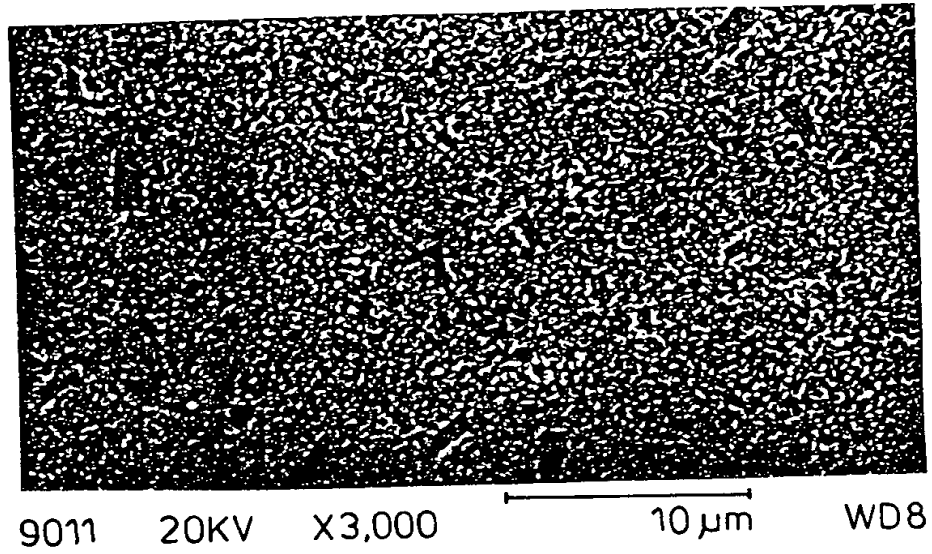
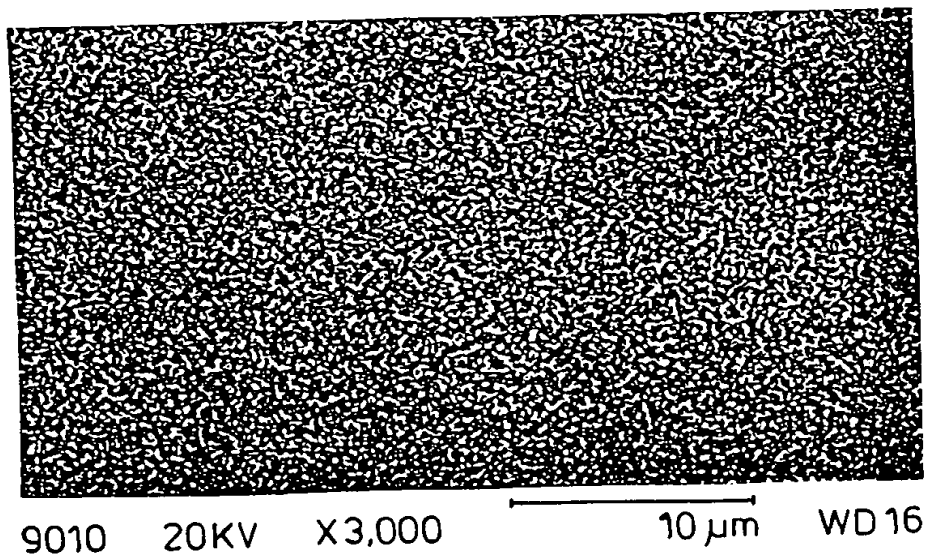


Fig. 6



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B31/34 C04B35/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19 16 340 A (LICENTIA GMBH) 8 April 1971 (1971-04-08) the whole document	1,3-5,9
A	NAVA ALONSO F C ET AL: "TUNGSTEN TRIOXIDE REDUCTION-CARBURIZATION WITH CARBON MONOXIDE-CARBON DIOXIDE MIXTURES: KINETICS AND THERMODYNAMICS" INT J MINER PROCESS JUN 1987, vol. 20, no. 1-2, June 1987 (1987-06), pages 137-151, XP000874467 the whole document page 139	1-9
A	US 4 172 808 A (BOHM HARALD ET AL) 30 October 1979 (1979-10-30) cited in the application the whole document	1

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "s" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2000

Date of mailing of the international search report

23/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/08373

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 294 133 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 9 July 1976 (1976-07-09) _____	
A	EP 0 286 294 A (NAT RES DEV) 12 October 1988 (1988-10-12) _____	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08373

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1916340	A	08-04-1971	NONE	
US 4172808	A	30-10-1979	DE 2713308 B	18-05-1978
			BE 865249 A	17-07-1978
			FR 2384542 A	20-10-1978
			GB 1597196 A	03-09-1981
			JP 53119289 A	18-10-1978
			NL 7802301 A	27-09-1978
FR 2294133	A	09-07-1976	AU 8655875 A	19-05-1977
			DE 2553373 A	16-06-1976
			IT 1054433 B	10-11-1981
			JP 51083900 A	22-07-1976
			NL 7514033 A	15-06-1976
			SE 7513490 A	14-06-1976
EP 0286294	A	12-10-1988	AU 1431688 A	13-10-1988
			GB 2203421 A	19-10-1988
			JP 63260808 A	27-10-1988

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inte. ☐ See Aktenzeichen

PCT/EP 99/08373

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B31/34 C04B35/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 19 16 340 A (LICENTIA GMBH) 8. April 1971 (1971-04-08) das ganze Dokument	1,3-5,9
A	NAVA ALONSO F C ET AL: "TUNGSTEN TRIOXIDE REDUCTION-CARBURIZATION WITH CARBON MONOXIDE-CARBON DIOXIDE MIXTURES: KINETICS AND THERMODYNAMICS" INT J MINER PROCESS JUN 1987, Bd. 20, Nr. 1-2, Juni 1987 (1987-06), Seiten 137-151, XP000874467 das ganze Dokument Seite 139	1-9
A	US 4 172 808 A (BOHM HARALD ET AL) 30. Oktober 1979 (1979-10-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Februar 2000

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 940-2040. Tr. 31 651 600 nl.

Bevollmächtigter Bediensteter

Rechercheur B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 294 133 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 9. Juli 1976 (1976-07-09)	
A	EP 0 286 294 A (NAT RES DEV) 12. Oktober 1988 (1988-10-12)	

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. Les Aktenzeichen

PCT/EP 99/08373

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 1916340	A	08-04-1971	KEINE		
US 4172808	A	30-10-1979	DE	2713308 B	18-05-1978
			BE	865249 A	17-07-1978
			FR	2384542 A	20-10-1978
			GB	1597196 A	03-09-1981
			JP	53119289 A	18-10-1978
			NL	7802301 A	27-09-1978
FR 2294133	A	09-07-1976	AU	8655875 A	19-05-1977
			DE	2553373 A	16-06-1976
			IT	1054433 B	10-11-1981
			JP	51083900 A	22-07-1976
			NL	7514033 A	15-06-1976
			SE	7513490 A	14-06-1976
EP 0286294	A	12-10-1988	AU	1431688 A	13-10-1988
			GB	2203421 A	19-10-1988
			JP	63260808 A	27-10-1988